

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-205317

⑬ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開

平成3年(1991)9月6日

C 01 G 25/02

7158-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 水和ジルコニアゾルの製造法

⑯ 特 願 平2-116

⑰ 出 願 平2(1990)1月5日

⑱ 発 明 者 松 井 光 二 山口県新南陽市大字富田2554-1
 ⑱ 発 明 者 鈴 木 一 山口県防府市牟礼前町1978-42
 ⑱ 発 明 者 大 貝 理 治 山口県光市虹ヶ丘5丁目3-24
 ⑰ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市開成町4560番地

明 細 書

1 発明の名称

水和ジルコニアゾルの製造法

2 特許請求の範囲

(1) オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解
 させて水和ジルコニアゾルを製造するにあたり、
 オキシ塩化ジルコニウム水溶液を
 ジルコニウム成分のZr換算含有量

0.08~0.25mol/l

塩素イオン濃度 0.1 mol/l 以下

に調整して加水分解させることを特徴とする、
 水和ジルコニアゾルの製造法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ジルコニア薄膜、ジルコニア系セラミックスなどの製造の原料として用いられる水和ジルコニアゾルの製造法に関するものである。

〔従来の技術〕

水和ジルコニアゾルの製造方法としては、①オキシ塩化ジルコニウム等の水溶性ジルコニウム塩を含む水溶液を加水分解させる方法(Inorg.Chem., 2, 146(1948)、②水溶性ジルコニウム塩を含む水溶液に通酸化水素または通酸化水素を生成する化合物を加え、80~300℃で加熱処理する方法(特公昭61-49286号公報)、③水溶性ジルコニウム塩を含む水溶液にアルミニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の中から選ばれた塩化物を加え、95℃以上の温度で加水分解させる方法(特開昭61-49288号公報)、④水溶性ジルコニウム塩を含む水溶液を120~300℃で水熱処理する方法(米国特許第2984828号明細書)、⑤ジルコニウムを含む共沈水酸化物を水熱処理する方法(Trans.J. Brit.Ceram.Soc., 79, 105(1980)等が知られている。

しかしながら、①~⑤の方法で得られる水和ジルコニアゾルは、平均結晶粒径が、いずれも

特開平 3-205317(2)

100人以下であり、100人を超える結晶子径をもつ水和ジルコニアゾルはえられていない。このように結晶子の小さい粒子はとくに酸性溶液中で再溶解のおそれがある。また、④および⑤の方法は、水和ジルコニアゾルの結晶性はよいが、水熱処理が必須であり工業的な大量生産には適さず実用的ではない。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決すべくなされたものであり、その目的は簡単なプロセスで水和ジルコニアゾルの平均結晶子径 100人以上の水和ジルコニアゾルの製造法を提供するものである。このように結晶子径が大きいものを用いることにより、セラミックスの製造にあたり、成形性や焼結性が向上することが期待される。

【課題を解決するための手段および作用】

本発明者らは、上記課題を解決するために種々検討を行った結果、オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解させるにあたり、該水溶液をジルコニウム成分のZr換算含有量

- 3 -

を0.08mol/l以下のものを加水分解すると、正方晶に属する水和ジルコニアが副生し、単斜晶に属するもののみを確実に生成させるには0.08mol/l以上とする必要がある。いっぽう、この濃度が高すぎ、かつ、塩素イオン濃度が0.1mol/l以下である液を加水分解すると、無定型のものがえられ、結晶子の大きい結晶性のよい水和ジルコニアが生成が困難となる。

また、塩素イオン濃度は、0.1mol/l以下、このましくは0.08mol/l以下でなければならない。この濃度が高すぎると、えられる水和ジルコニアの結晶子径が小さくなり、目的とする結晶子の水和ジルコニアゾルの製造が困難となるからである。

ところで、水和ジルコニアゾルの結晶子径が塩素イオン濃度に依存する理由は明らかではないが、塩素イオンは結晶核に吸着して結晶の成長を阻害するものと考えられ、本発明ではこの塩素イオンの濃度が低いので、その作用が弱められ、その結果結晶子径の大きい水和ジルコニ

- 5 -

0.08~0.26mol/l

0.1 mol/l以下

塩素イオン濃度を調整して加水分解させることにより、平均結晶子径 100人以上の水和ジルコニアゾルがえられることを見出し、本発明を完成するに至った。

上記のとおり、加水分解に供する液中のジルコニウム成分の含有量はZr換算で0.08~0.26mol/l、塩素イオン濃度は0.1mol/l以下でなければならない。したがって、0.26mol/l以下であって0.08mol/lよりも濃度が高いオキシ塩化ジルコニウム水溶液は、塩素イオンをその液中の濃度が0.1mol/l以下となるまで除去してから加水分解に供する必要がある。いっぽう、濃度0.08~0.08mol/lのオキシ塩化ジルコニウム水溶液は、そのまま加水分解に供してもよく、また塩素イオンを除去してから加水分解に供してもよい。

このように、ジルコニア成分のZr換算含有量は、0.08~0.26グラムイオン/l、このましくは0.08~0.12mol/lでなければならない。これ

- 4 -

アが生成するものと推定される。

上記のとおり、オキシ塩化ジルコニウム水溶液中の塩素イオンを除去しなければならない場合があるが、その除去はいずれの方法によってもよく、たとえば、オキシ塩化ジルコニウム水溶液を陰イオン交換樹脂と接触させる、過酸化水素などの酸化剤を添加して塩素イオンを塩素に転化させるなどの方法をあげることができる。

以上のようにして調製した原料液を、このましくは80~100℃（約100℃）に加熱して加水分解させる。この温度が低すぎると処理時間を長くしなければならないからである。

本発明で得られる結晶子径 100人以上の水和ジルコニアゾルは、ジルコニウム成分の濃度や塩素イオン濃度に依存するので、これらの条件を適宜設定することによって、結晶子径を制御することができる。

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明によれば、濃い濃度の酸の中でも再溶解することのない水和ジ

- 6 -

特開平 3-205317(3)

ルコニアゾルがえられ、また、これによってえられるジルコニア粉末は成形性や焼結性がよく、したがって容易に品質のよいセラミックスを製造することができるものと期待される。

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

2 mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液 150 ml に蒸留水を加えて 0.03 mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液 10 l を調製した。この水溶液を攪拌しながら、100℃で80時間加水分解反応を行なった。

えられた水和ジルコニアゾルを大気中で乾燥させて、粉末 X 線回折を測定した。(111)面の結晶子径は、105 Å であった。

実施例 2

2.0 mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液 500 ml とイオン交換樹脂（オルガノ社製アンパライイト IRA-900）とを混合した。この

- 7 -

比較例 2

2 mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液 100 ml に 1 mol/l 塩酸を 1.6 l 添加し、蒸留水を加えて 0.02 mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液 10 l を調製した。この調製した原料液を攪拌しながら、100℃の温度で80時間加水分解反応を行なった。

得られた水和ジルコニアゾルを大気中で乾燥させて、粉末 X 線回折を測定した。(111)面の結晶子径は、80 Å であった。

特許出願人 東ソー株式会社

- 9 -

混合液を 1 時間攪拌したのち、イオン交換樹脂を除去し、蒸留水を加えて 0.1 mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液を調製した。この原料液を分析した結果、塩素イオン濃度は 0.07 mol/l であった。また、原料液には水酸化物が一部含まれており白濁していた。この調製した原料液を攪拌しながら、100℃の温度で80時間加水分解反応を行なった。

えられた水和ジルコニアゾルを大気中で乾燥させて、粉末 X 線回折を測定した。(111)面の結晶子径は、105 Å であった。

比較例 1

2.0 mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液 1.0 ml に蒸留水を加えて 0.2 mol/l オキシ塩化ジルコニウム水溶液 10 l を調製した。この調製した原料液を攪拌しながら、100℃の温度で 100 時間加水分解反応を行なった。

えられた水和ジルコニアゾルを大気中で乾燥させ、粉末 X 線回折を測定した。(111)面の結晶子径は、50 Å であった。

- 8 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.